⑩日本国特許庁(JP)

OD 特許出願公開

@公開特許公報(A)

平2-139040

Mint Cl. 5 B 01 J 29/06 B 01 D 53/36 輸別記号 庁内察理番号 6750-4G 8516-4D

@公開 平成2年(1990)5月29日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

会発明の名称 排ガス浄化用触媒

20特 題 昭63-292662

忽出 顧 昭63(1988)11月19日

∕⊘₩ 明 朰 ወዝ 飅

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

愛知県豊田市トヨタ町1番地

9100 璍 弁理十 尊 外2名

トヨタ自動車株式会社

1. 発明の名称

排ガス浄化用触媒

2.特許請求の範囲

切でイオン交換されたゼオライトが耐火性担 体上に抵持され、且つ前記ゼオライトのうち スーパーケージ係の大きなものが排ガスの流れ 方向の上流側に配置され、スーパーケージ径の 小さなものが排ガスの流れ方向の下流側に配置 されたことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

3.発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は自動車の排ガス浄化用触媒、特に詳 しくは空燃比がリーン側となる酸素過剰雰囲気 においても NOxを高出に浄化でまる軸端に関す るものである.

【従来の技術】

自動車の排ガス浄化用触線として、一酸化炭 素 (CO) 及び炭化水素 (HC) の酸化と、窒素酸

化物(NOx)の選元を同時に行う触媒が汎用され ている。このような触媒は基本的にはコージェ ライト等の耐火性損体にアーアルミナスラリー 焼成した後、Pd、Pt、Rh等の金属又は その混合物を担持させたものである。又、その 触媒活性を高めるための提案が数多くなされて おり、例えば特別昭61-11147 号公報には、希 土類酸化物で安定されたソーアルミナ粒子上に 貴金属等を分散させるタイプの触媒において、 実質的に希土類酸化物を含まぬ粒子上にBhを分 敗させた触媒が開示されている。

ところで今まで使用され又は協審されている 触媒は、エンジンの設定空燃比によって浄化特 性が大きく左右され、希薄混合気つまり空燃比 が大きいリーシ側では燃焼後も酸素 (0。)の量が 多くなり、酸化作用が活発に、遠元作用が不活 発になる。 この逆に、 空燃比の小さいリッチ側 では酸化作用が不活発に、違元作用が活発にな る。この酸化と還元のパランスがとれる理論空 燃比 (A/F=14.6) 付近で触媒は最も有効に

m < .

従って触媒を用いる節ガス浄化装置を取付けた自動車では、排気系の酸素濃度を検出して、 混合気を避論空燃比付近に保つようフィード パック制御が行なわれている。

ゼオライトは周知のように一般式:

xM。/ n ・ A 8 。0。 ySiO。 で変わされる絨晶性アルミノケイ酸で、 M(e

うに分子の大きさと並ぶ数人単位の細孔を有している。そのためHCが細孔に選択的に取り込まれる。観孔中にはイオン交換により導入された選移金属の活性サイトが存在するため、そこにはCが吸着し MOxと反応を起こす。このため、リーン側においても MOxを効率よく除去することができる。

しかしながら、ゼオライトには構造の異なる 種々のものがあり、又、同一種類のゼオライト 上にも種々の配位放列担待させる遷移金属 あくりになる選別で表させる選移を ましいではを選んだ場合において、 ライトの種類やその配位成によって、 得ガス浄化用触媒の性能が 異なる。然はこれ、 使気について入り等度するとなくゼオライト を気について入りませないでは を気について、 を気について、 を気になって、 をしたしたもので はなかった。

このため本出職人は特職昭63-95026 号にお

特丽平2-139040 (2)

(2) 価の金属), x, y の違いによって、結晶構造中のトンネル構造 (頼孔径)がことなり、多くの種類のものが市販されている。又、Si**のーし、その不足を補うため Ha*, I* 等の陽イオンを結晶内に保持する性質があるため、高い陽イオン交換能を持っている。

特開昭 60-125250 号公報には、所定の粉末 X 練回析における格子面関照(4位)を持ち、 その SiO。 / A 2 a G。 モル比が20~100 の結晶 性アルミノケイ酸塩に個イオンを含有させた窒 業酸化物接触分解熱線及びその使用方法が関示 されている。

又、本出順人は特願昭62-291258号において、運移金属でイオン交換されたゼオライトが 耐火性担体上に担持されていることを特徴とす る搾ガス浄化用触媒を提案した。

上記の選移金属としては、Cu, Co, Cr, Ni, Fe, Mg, Mnが好ましく、特にCuが好ましい。 ゼオライトは別名分子籍いと言われているよ

いて、欄でイオン交換されたゼオライトが耐火性担体上に担持されている様ガス浄化用触媒において、イオン交換点がゼオライトのスーパーケーン表面に存在し、 鋼イオンに対する酸素原子の配塞が4配位正方型であることを特徴とする様ガス浄化用触嫌を提索した。

{発明が解決しようとする課題}

特顧昭 53 - 950 26 号の排ガス浄化用熱離は リーン側でも Mox浄化能の高いものであるが、 例えば大烈の車両においては Moxの排出量が多いためリーンパーンを行うには更に浄化率を高 める必要がある。又、リーン側で使用するゼオ ライト触縦(リーン Mox触線)の用途を拡大す るためにも話性の向上が望まれていた。

本発明は上記登来技術における課題を解決するためのものであり、その目的とするところは 従来のリーン Mox触難よりも更に Mox神化能の 高い排ガス神化用触線を提供することにある。 【課題を解決するための手段】

すなわち本発明の排ガス浄化用触媒は、鋼で

イオン交換されたゼオラ (下が耐火性担体上に 担持され、且つ前記ゼオライトのうちスーパー ケージ径の大きなものが排ガスの波れ方向の上 波側に配置され、スーパーケージ径の小さなも のが排ガスの波れ方向の下流側に配置されたこ とを特徴とする。 (3)

ゼオライトには下記第1表に示すように各種 のものがある。

第1表 おもなゼオライトのスーパーケージ (Super cage)入口と網目構造

名称	酸素環貝数	人口径(人)	スーパーケージ構造
ホージャサイト (X、Y型)	12	7.4	三次元
モルデナイト	12 8	6.7×7.0 2.9×5.7	一次元] 連結
ZSN - 5	10 10	5.4×5.6 5.1×5.5	一次元 連結
オフレタイト	12	6.4 3.6×5.2	一次元] 連結 二次元] 連結
フェリエライト	10	4.3×5.5 3.4×4.8	一次元〕連結
エリオナイト	8	3.6×5.2	三次元
A EN		4.1	三次元
シャパサイト		3.6×3.7	三次元

ル クリスタログラフィー (Zeitachrift für kristallographie) 169, 201~210 (1984) 並びにシー、エル、キピイ (C. L. KIBBy), エー、ジェー、ペロック (A. J. Perrotta) 及びエフ・イー・マッソス (F. E. Massoth), コンポジション アンドキャクリティック プロパティーズ オブ シンセティック フェリエライト (Composition and Catalytic Properties of Synthetic Perrierite) フャーナル オブ キャクリシス (Journal of catalysis) 35, 256~ 272 (1974) に記録されている。

Cuイオンの交換点としては上記セオライトのスーパーケーツ表面に存在し、網イオンに対する観楽原子の配底が4配位正方型であるものが有効である。エー・ブイ・クッチエロブ(A. V. Kucherov) らは"Gu"ーカチオン ロケイション アンド リアウィビィティ イン モルテナイト アンド 25%-5 (Cu"ーcation location and reactivity in wordenite and

本発明の触媒に使用し得るゼオライトとして は例えば ZSN- 5、フェリエライト及びモルデ ナイトが挙げられる。 ZSN-5とフェリエライ zsu-5については例えば トが特に好ましい。 ティー、ココテイロ (G. T. Kokotailo), エス、エル、ロートン (S. L. Lawton) 及び ディー、エッチ、オルソン (D. B. Olsos) シンセティック オブ ZSM- 5 (Structureof Synthetic zeolite ZSN-5) " . ネイチャー (Mature) 第 272巻。1978年 3月36日、第 437頁に記載 されている。又、フェリエライトについては 例えばアール、グラムリッチ-マイヤー(R. Gramlich-Meier) , ダブリュー、エム、マイ ャー (W. M. Meier) 及びピー・ケー・スミス (B. K. Smith) , "オン フォールツ イン フレームワーク ストラクチャー フェリエライト (On faults framework structure of zeolite ferrierit) " , ツアイトシュリフト

2SU - 5): イー・エス・アールースタディ (e. s. r. - study)*・ゼオライツ (Zeolites)・豆(1985年 9月)においてCu*・Cu*・の ESRによる解析を行い、独立したCu*・イオンには第3 図に示す 4 配位正方型 (平面) と第4 図に示す 5 配位正規型 (ピラミッド) とがあることを明らかにしている。そしてCO及び0.との反応性については、4 配位のCu*・が選択的に反応することを明らかにしている。

反応性の高い4配位正方型Cu^{**}はスーパーケージの内偶表面に存在する。一方、反応性の低い5配位正難型Cu^{**}はスーパーケージ以外のケージに内包される。

本発明の触媒を構成する各々のゼオライト 雄はイオン交換によって得ることができる。 こ の限、アニオンを立体的に大きくする:解離 (アニオンの酸強度) をあまり大きくしない: 迅速にイオン交換する等の手法により4配位正 方型Cu*を選択的に得る。

本発明の触媒に使用する耐火性担体は例えば

コージェライト等のセラミックス担体、金属担体等が挙げられる。耐火性担体へのゼオライトの独布量、耐火性担体の大きさや形状等の性状 は触線に要求される特性に応じて選択する。

耐火性担体を1つ用いる場合には、一方にスーパーケージ程の大きなゼオライト触ばを担持し、他方にスーパーケージ径の小さなゼオライト触ばを担持する。スーパーケージ径の異なるゼオライト触ばの比率は要求特性などに応じて連択する。

耐火性担体を2つ以上用いる場合には、各々にスーパーケージ経の異なるゼオライト触媒を担持し、スーパーケージ経の大きさの類に配置する。各々の耐火性担体の大きさや形状等は適宜退収する。

本発明の触線は他の種類の排ガス浄化用触媒 と組み合わせて使用しても勿論よい。

(作用)

詳細な機構は不明であるが、モデルガスを使用した実験において、 NOxの還元活性は共存す

に限定されるものではない。

コージェライト製モノリス担体(底径 107mm, 長さ79mm)に、ウォッシュコート法により 75km ちを一端から全体の長さの */・に厚さ的 50u で塗布し、同様にしてフェリエライトを他 類から残りの長さ(*/・、) に同様の厚さで塗布した。次いでこれを個場では(0.01 H酢酸解液)に没領し、溶液を損拌した後取り出し、十分水洗いして乾燥させ、空気を過して 500~7000でで焼成した。類の担持量は約5 s/2 であった。

第1 図は本発明触媒の斜視図であり、図中、 1 はモノリス担体、2 は Cu - 2 SM - 5 (網でイオン交換された ZSM - 5)、3 は Cu - F (網でイオン交換されたフェリエライト)である。

なお、モノリス担体の上波側から下波側に順に、網でイオン交換されたモルデナイトとフェリエライト、又はモルデナイトと ZSM - 5 とフェリエライトとを担持しても本発明触線を得ることができる。

る BC成分により差があり(例えば Colle) Co Be)、又、少量の酸素で活性が向上することな どから、 MOz-RC-Oo反応によるものと思われ、例えば下記A及び Bの反応が考えられる。

12 N_a + CO_a + Cu(t) ← a CaHb + m O_a
(A)

 $NO \rightarrow Cu(II) - CO^- \rightarrow xCO_x + yH_2O$ $CO \leftarrow Cu(II) \leftarrow D CSHb + H O_2$

1 f (B)

Cu(II) - CO - → xCO = + yH = 0

ゼオライトはスーパーケージ径によって吸着しやすいHCが異なる。本発明の排ガス浄化用触 雌においては、分子量の大きなHCは上流側のゼ オライトに捕捉されて MOxと反応してこれを浄 化し、分子量の小さなHCは下流側のゼオライト に捕捉されて MOxと反応してこれを浄化するの で全体として MOxの浄化率が向上する。

(実施例)

以下の実施例及び比較例において本発明を更 に詳細に説明する。なお、本発明は下配実施例

比較例1

ZSN-5をモノリス担体全体に担持すること 以外は実施例と同様にして験類を得た。 ZSN -5の厚さ及び網の担待量も同様である。 比較例 2

フェリエライトをモノリス担体全体に担待すること以外は実施例と同様にして触媒を得た。

ること以外は実施例と同様にして触媒を得た。 フェリエライトの厚さ及び銅の担持量も同様で

第 5 図は 28 4 - 5 中の Cu* イオン交換は (100 面) を示す説明図である。図中 (スーパーケージ4 中の 4 配位正方型 (平面) の Cu* イオン交換点を示し、 Δ印は 5 配位正 離 型 (ビラミッド)の Cu* イオン交換点を示す。第 6 図はフェリエライト中の Cu* 交換点 (001 面) フィナン 交換 明図である。図中、〇中はスーパーケーシ4 中の 4 配位正方型の Cu* イオン 交換点を示す。

「件餘評化試験」

特間平2-139040 (5)

本発明及び比較例の排列入浄化用触媒につい (で で下記条件で性能評価試験を行った。なお、空 壊比(A/F)は21である。

11 助本件

エンジン:・4A-ELU, LCS : 2000rpm × 3 Ksm を基本にした。

- 触 蝶:マニホールドタイプ7R,300セルノ インチ
- 分析: MEIA-2400(据場製作所製),加 熱 MOx計 (排本製作所製,サンプ ルラインを 120℃に加熱して MOx の数を独除)

結果を第2図に示す。分析に使用したMEXA - 2400と加熱 NOX計との出力差はなかった。第 2回より、本発明の触媒は比較例1及び2の触 域に比べて Nox浄化率が優れているのが利る。 【登録の効果】

上述の如く、本発明の排ガス浄化用触維は、 網でイオン交換されたゼオライトが耐火性担体 上に担持され、且つ前記ゼオライトのうちスー

第6図は ZSN-5中のCu*イオン交換点を示す説明図、

第6図はフェリエライト中のCu**イオン交換点を示す説明図である。 図中、

1 ~モノリス担体

2 -- Cu - ZSN - 5

3 -- Cu - F

4 -- スーパーケージ

特 許 出 顕 人 トヨタ自動車株式会社

代理人 弁理士 萼 優 美

(ほか2名)

パーケージ後の大きなものが様ガスの流れ方向の上流側に配置され、スーパーケージ後の小さなものが排ガスの流れ方向の下流側に配置されたものであるため、分子量の大きなECは上流側で浄化され、分子量の小さなECは下流側で浄化されることにより全体として XOx浄化館が高く、例えば高温活性の高い側でイオン交換されたフェリエライトを下流側に配置すれば、全体としての Nox浄化能を更に高める効果がある。

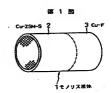
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の排ガス浄化用触媒の一実施の必物図、

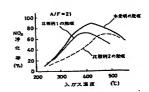
第2回は本発明の触媒及び比較例の触媒を使用した場合の、入ガス温度と MOx神化率との関係を示す図。

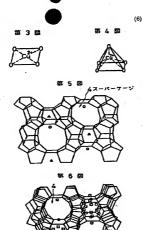
・第3図はCu**イオンの4配位正方型の配差を示す図。

第4図はCu**イオンの5配位正義型の配座を示す図、



第 2 図





Partial translation of JP-A-2-139040

- (54) Title of the Invention: CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GASES
- (43) Date of publication of application: May 29, 1990
- 5 (21) Application number: 63-292662
 - (22) Date of filing: November 19, 1988
 - (71) Applicant: Toyota Jidosha K. K.
 - (72) Inventor: Shinichi TAKESHIMA

10 [Claim]

15

A catalyst for purifying exhaust gases, comprises copper ion exchanged zeolites are deposited on a refractory inorganic support, among these zeolites, a large super cage zeolite is arranged at upstream side of exhaust gases, and a small super cage zeolite is arranged at downstream side of exhaust gases.